

Searching PAJ

1/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074459

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 04-010661

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 24.01.1992

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI
UEMACHI YASUSHI
KANBARA TERUHISA
SATO YOSHIKO
TAKEYAMA KENICHI
KOYAMA NOBORU
NAOI KATSUHIKO

(30)Priority

Priority number : 03 8927

Priority date : 29.01.1991

Priority country : JP

03 28405

22.02.1991

03 33976

28.02.1991

JP

03 35865

01.03.1991

03 44734

11.03.1991

JP

03137415

10.06.1991

03145856

18.06.1991

JP

JP

JP

JP

(54) REVERSIBLE ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrode material by which a battery of high energy density can be manufactured and an electrode of excellent reversibility capable of taking large current at room temperature can be formed and to provide a lithium battery of high safety using the electrode material.

CONSTITUTION: An electrode material is used having a combination of a compound having a disulfide group and a conductive macromolecule, or a conductive macromolecule having a disulfide group. The S-S bond of the disulfide group is cleaved through electrolytic reduction to form a sulfur-metallic ion bond or a sulfur-proton bond, and the sulfur-metallic ion bond or sulfur-proton bond forms an S-S bond through electrolytic oxidation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.03.1995

Searching PAJ

2/2 ページ

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2715778

[Date of registration] 07.11.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-74459

(43)公開日 平成5年(1993)3月28日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/60		8520-4K		
4/02	B	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平4-10861	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)1月24日	(72)発明者	外郎 正 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-8927	(72)発明者	上町 裕史 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平3(1991)1月29日	(72)発明者	神原 輝壽 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 小銀治 明 (外2名)
(31)優先権主張番号	特願平3-28405		
(32)優先日	平3(1991)2月22日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-33976		
(32)優先日	平3(1991)2月28日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 可逆性電極材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高エネルギー密度の電池を作製し、かつ室温において大電流を取り出すことの可能な可逆性に優れた電極を形成しうる電極材料を提供し、また、上記電極材料を用いた安全性の高いリチウム電池を提供する。

【構成】 ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組合わせ、もしくはジスルフィド基を有する導電性高分子を有する電極材料であって、前記ジスルフィド基のS-S結合が、電解還元により開裂し、硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合を形成し、該硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合が電解酸化によりS-S結合を形成する。

(2)

特開平5-74459

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組合わせもしくはジスルフィド基を有する導電性高分子を有する電極材料であって、前記ジスルフィド基のS-S結合が、電解還元により開裂し硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合を形成し、前記硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合が電解酸化によりS-S結合を形成する電極材料。

【請求項2】ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組み合わせを有する請求項1記載の電極材料であって、前記ジスルフィド基を有する化合物が分子内に開裂可能なジスルフィド基を有することを特徴とする電極材料。

【請求項3】ジスルフィド基を有する導電性高分子が、 π 電子共役系導電性高分子にジスルフィド基を導入することにより得られることを特徴とする請求項1記載の電極材料。

【請求項4】ジスルフィド基を有する導電性高分子が、 π 電子共役系導電性高分子を形成し得、かつジスルフィド基を有するモノマーを電解重合することにより得られることを特徴とする請求項1記載の電極材料。

【請求項5】チオール基を有する化合物を二量体化してジスルフィド基を有する二量体を得る工程と π 電子共役系導電性高分子を形成し得るモノマーを、前記二量体の存在下、電極基板上で電解重合させる工程を包含することを特徴とする可逆性電極の製造方法。

【請求項6】正極、固形電解質、および負極を有し、前記正極が、電解酸化によりジスルフィド結合を形成し得る硫黄-リチウムイオン結合を有するリチウムチオレートおよび π 電子共役系導電性高分子を主成分とする組成物、あるいは電解酸化によりジスルフィド結合を形成し得る硫黄-リチウムイオン結合を有する π 電子共役系導電性高分子を主成分とする組成物で構成され、前記固形電解質がリチウムを含む塩、もしくは前記塩を含む高分子を主成分とする組成物で構成され、そして前記負極がアルミニウムまたはアルミニウム含有合金と炭素とを主成分とする組成物により構成されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】電解質が、正極を構成する組成物または負極を構成する組成物に混合されていることを特徴とする請求項6記載のリチウム二次電池。

【請求項8】固形電解質が、ポリアミンにエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドでなる群から選択される少なくとも1種を付加して得られるポリエーテル3と、イオン交換性の層状結晶構造を有する化合物およびLiXで示されるリチウム塩（ここでXは強酸のアニオンである）を有することを特徴とする請求項8記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】本発明は、可逆性電極材料、それを用いた可逆性電極の製造方法、およびその可逆性電極を用いたリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】1971年に白川らにより導電性のポリアセチレンが発見されて以来、この導電性高分子を電極材料に用いることが盛んに検討されている。導電性高分子を電極材料に用いると軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子を製造することが期待され得るためである。ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから他の π 電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたりリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの高分子電極は、電極反応に際してカチオンのみならず電解質中のアニオンをも取り込むので、電池内の電解質はイオンの移動媒体として作用するだけでなく電池反応に関与する。従って、電池容量に見合う量の電解質が電池内に必要となり、その結果、電池のエネルギー密度が小さくなるという問題を有している。このような電池のエネルギー密度は、20~50Wh/kg程度であり、ニッケルカドミウム蓄電池、鉛蓄電池等の通常の二次電池に較べ約2分の1程度である。

【0003】高エネルギー密度が期待できる電極材料として、米国特許第4,833,048号明細書にはジスルフィド系化合物が開示されている。この化合物は、最も簡単にはR-S-S-Rと表される（Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄である）。S-S結合は電解還元により開裂し、電解浴中のカチオン（M⁺）とでR-S[•]・M⁺で表される塩を生成する。この塩は、電解酸化により元のR-S-S-Rに戻る。上記カチオン（M⁺）を供給しかつ捕捉する金属Mとジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。この二次電池においては、150Wh/kg以上と、通常の二次電池に匹敵する、あるいはそれ以上のエネルギー密度が期待できる。上記米国特許第4833048号明細書あるいはJ.Electrochem Soc., Vol.136, p. 2570-2575(1989)にはジスルフィド系化合物電極に触媒を導入することが述べられている。電極触媒としては有機金属化合物が開示されているが、その効果については具体的に示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように高エネルギー密度を達成し得る電極材料としてジスルフィド系化合物が提案されているが、該ジスルフィド系化合物は、米国特許第4,833,048号明細書の発明者らがJ.Electrochem Soc., Vol.136, No.9, p.2570~2575(1989)で報告しているように、酸化と還元の間電位が非常に離れている。

50

(3)

特開平5-74459

3

例えば $[(C_6H_5)_2NCSS-]_2$ の電解では、酸化電位と還元電位とが1V以上も離れている。従って、電極反応論に依れば電子移動過程は極めて遅い。そのため、室温付近では実用に見合う大きな電流、例えば1mA/cm²以上の電流を取り出すことが困難であり、このような化合物を用いた電極を有する電池は、100-200°Cの高温での使用に限られるという問題があった。

【0005】本発明の可逆性電極材料、前記電極材料を用いた可逆性電極の製造方法および前記可逆性電極を用いたリチウム電池は、上記従来の問題点を解決するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の電極材料は、ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組合せ、もしくはジスルフィド基を有する導電性高分子を有する電極材料であって、前記ジスルフィド基のS-S結合が、電解還元により開裂し硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合を生成し、該硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合が電解酸化によりS-S結合を形成する。

【0007】好ましい実施態様では、上記電極材料は、ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組合せを有し、該ジスルフィド基を有する化合物が分子内に開裂可能なジスルフィド結合を有する。

【0008】好ましい実施態様では、前記ジスルフィド基を有する導電性高分子は、 π 電子共役系導電性高分子にジスルフィド基を導入することにより得られる。

【0009】好ましい実施態様では、前記ジスルフィド基を有する導電性高分子は、 π 電子共役系導電性高分子を形成し得、かつジスルフィド基を有するモノマーを電解重合することにより得られる。

【0010】本発明の可逆性電極の製造方法は、チオール基を有する化合物を二量体化してジスルフィド基を有する二量体を得る工程、 π 電子共役系導電性高分子を形成し得るモノマーを、該二量体の存在下、電極基板上で電解重合させる工程、を包含する。

【0011】本発明のリチウム二次電池は、正極、固体電解質、および負極を有し、正極が、電解酸化によりジスルフィド基のS-S結合を形成し得る、硫黄-リチウムイオン結合を有するリチウムチオレート、および π 電子共役系導電性高分子を主成分とする組成物、あるいは、電解酸化によりジスルフィド基のS-S結合を形成し得る硫黄-リチウムイオン結合を有する π 電子共役系導電性高分子を主成分とする組成物で構成され、該固体電解質は、リチウムを含む塩、もしくは該塩を含む高分子を主成分とする組成物で構成され、そして該負極は、アルミニウムまたはアルミニウム含有合金と炭素とを主成分とする組成物により構成される。

【0012】好ましい実施態様では、前記固体電解質は、前記正極を構成する組成物または前記負極を構成す

4

る組成物に混合されている。

【0013】好ましい実施態様では、前記固体電解質が、ポリアミンにエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドでなる群から選択される少なくとも一種を付加して得られるポリエーテル；イオン交換性の層状結晶を有する化合物；およびLiXで示されるリチウム塩（ここでXは強酸のアニオンである）を有する。

【0014】

【作用】以上のように本発明の電極材料を用いることにより、化学的に活性な金属リチウムあるいはその合金を電池を組立する時に扱う必要がないので、リチウム二次電池を安全に組み立てることができる。また、こうして組み立てたリチウム二次電池においては、放電状態で電池を保存することによって、電池中に金属リチウムが実質上存在しないので、電池が破壊されたとき発火することがない。さらに、本発明の電池を用いることにより、金属リチウムあるいはその合金を負極として用いる従来の電池に比べ、大きな電流を取り出すことができる。

【0015】

【実施例】本発明の電極材料は、(1)ジスルフィド基を有する化合物および導電性高分子の組合せ、もしくは(2)ジスルフィド基を有する導電性高分子を含有する。

【0016】本発明の上記第1の電極材料に用いられるジスルフィド基を有する化合物としては、上記米国特許第4,833,048号に開示されている一般式(R(S)_n)₂で表される化合物がある。この化合物は、還元されるとR(S)_nHあるいはR(S)_nMで示される還元体となり得る。ここでRは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、Hはプロトン、Mは金属原子、nは1以上の整数、そしてnは2以上の整数である。例えば、上記化合物の還元体としてはC₆N₄S(SH)₂で表される2,5-ジメルカプト-1,3,4-ジアザベンゾール、C₆H₄N₄S₂で表されるs-トリアジン-2,4,6-トリメルカプタール等がある。

【0017】分子内にジスルフィド基を有し、該ジスルフィド基のS-S結合の開裂が分子内で可逆的に起こり得る立体配置を有する化合物も好適に用いられ、そのような化合物としては、1,8-ジスルフィドナフタレン等がある。上記ジスルフィド基を有する化合物およびジスルフィド基を形成し得る基（メルカプト基など）を有する化合物を、ジスルフィド化合物と総称する。

【0018】導電性高分子としては、 π 電子共有系導電性高分子が用いられ、これには、チオフェン、ピロール、アニリン、フラン、ベンゼンなどを重合することにより得られる重合体がある。具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等がある。これらの π 電子共有系導電性高分子は、Ag/AgCl電極に対して0~±1.0Vで可逆性の高い酸化還元反応を起こす。これらの高分子は、重合条件により多孔性のフィブリル構造をとることができ、細孔中にジスルフィド

50

5

化合物を保持でき、効果的に可逆性電極を作製することが可能である。上記導電性高分子にヨウ素などのアニオンをドーブしたものが導電性高分子として優れた特性を示す。

【0019】本発明の第1の電極材料においては、上記ジスルフィド化合物および導電性高分子が組み合わせて用いられる。これらの組合せは、混合、含浸、共析、重ね塗り等公知の方法により行うことができる。例えば、ステンレススチール基材上に導電性高分子のフィブリル層を電解重合により形成したのち、上記ジスルフィド化合物の塩をフィブリル層内に含浸することで複合電極を得ることができる。あるいは、ジスルフィド化合物粒子を、導電性高分子を溶解した溶媒中に分散したのち溶媒を除くことで、ジスルフィド化合物粒子の表面に導電性高分子の層を形成してもよい。さらには、化学重合あるいは電解重合で得た導電性高分子粉末とジスルフィド化合物粉末とを混合することもできる。

【0020】別法として、1,8-ジスルフィドナフタレンのような分子内にジスルフィド基を有し、該ジスルフィド基のS-S結合の開裂が分子内で可逆的に起こり得る立体配置を有する化合物の存在下で、 π 電子共有系導電性高分子を形成し得るモノマーを重合させることにより、本発明の電極材料が得られる。例えば、1,8-ジスルフィドナフタレンの存在下で、電極基板上に、アニリンを電解重合させると、ポリアニリン-1,8-ジスルフィドナフタレンの複合膜が形成される。あるいは、さらに別法として、上記S-S結合の開裂が分子内で可逆的に起こり得る立体配置を有する化合物の代わりに、チオール基を有する化合物を二量体化したものをを用いることもできる。例えば、チアゾリンの二量体を得、これを上記1,8-ジスルフィドナフタレンの代わりに用いることにより、ポリアニリン-2-メルカプト-2-チアゾリン二量体複合膜が形成される。上記いずれの場合においてもフィブリル構造を有する膜が形成されるような重合条件において重合を行うことが好ましい。これらの方法においては、チオール基が保護されている化合物を使用するため導電性高分子が阻害されることなく調製され得る。得られた複合膜においては、ジスルフィド化合物と導電性高分子が複合体を形成しているため、例えば、これを可逆電池の正極として使用したときに、ジスルフィド化合物が電解質中へもれ出ることがない。

【0021】本発明の第2の電極材料においては、ジスルフィド結合を有する導電性高分子が用いられる。このようなジスルフィド結合を有する導電性高分子は、例えば、(1) π 電子共有系導電性高分子にジスルフィド基を導入すること；あるいは、(2) π 電子共有系導電性高分子を形成し得、かつジスルフィド基を有するモノマーを電解重合すること；により得られる。上記第1の方法における π 電子共有系導電性高分子としては、上記第1の電極材料に用いられる導電性高分子あるいはその誘

(4)

特開平5-74459

6

導体が利用され得る。例えば、ハロゲン化ビニールを電解重合させて電極基板上にポリハロゲン化ビニールの薄膜を形成する。このときに、上記第1の電極材料の場合と同様に、フィブリル構造を有する薄膜を形成させる条件下において重合を行うのが好ましい。次いで、ハロゲン基をチオ尿素などによりメルカプト基に変換する。次に、メルカプト基を有する化合物をこれに反応させることによりジスルフィド基が形成される。メルカプト基を有する化合物としては、上記第1の電極材料に用いられるジスルフィド化合物（還元型であってSH基を有するもの）、例えば、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールが好適に用いられる。このようにして形成されたジスルフィド結合を有する薄膜状の導電性高分子は、可逆性の電極として利用され得る。上記第2の方法における π 電子共有系導電性高分子を形成し得るモノマーとしては、上記第1の電極材料に用いられる導電性高分子を形成し得るモノマー（チオフェン、ビニールなど）にジスルフィド基が導入されたモノマーが利用され得る。このモノマーを重合することによりジスルフィド結合を有する導電性高分子が得られる。例えば、メルカプト基を有するチオフェンに、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールのような、上記第1の電極材料に用いられるジメルカプト化合物（還元型であり、SH基を有する）を反応させることにより、ジスルフィド基を有するチオフェン誘導体が得られる。これを電極基板上で電解重合させることによりジスルフィド基を有する導電性高分子の膜が形成される。フィブリル構造を有する膜を形成するような条件で重合を行うことが好ましい。このようにして形成された導電性高分子膜は可逆性電極として作用する。

【0022】本発明の電極材料を用いた電極に金属イオンもしくはプロトンが共存するときに電解還元を行うと、電極材料が有するジスルフィド基のS-S結合が開裂し、硫黄-金属イオン結合または硫黄-プロトン結合が形成される。これを再び電解酸化するとそのS-S結合にもどる。上記金属イオンとしては、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンが挙げられる。本発明の電極材料でなる電極を正極としアルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを用いる場合に、リチウムイオンを供給および捕捉するための電極として金属リチウムあるいはリチウム-アルミニウム等のリチウム合金で構成される電極を負極として用い、かつリチウムイオンを伝導する電解質を用いると、電圧が3~4 voltの電池が得られうる。プロトンと、プロトンを供給および捕捉するための電極として LaNi_5 等の金属水素化合物で構成される電極を負極として用い、かつプロトンを伝導する電解質を用いると、電圧が1~2 voltの電池が得られうる。

【0023】本発明の電極材料のジスルフィド化合物と π 電子共有系導電性高分子との組合せにおいて、 π 電子

7

共有系導電性高分子はジスルフィド化合物の電解酸化・還元の際に電極触媒として作用する。ジスルフィド基を有する π 電子共有系導電性高分子の場合にも、該ジスルフィド基の電解酸化・還元の際に、 π 電子共有系の構造が電極触媒として作用する。従来のジスルフィド化合物のみの場合においては酸化反応と還元反応の電位差は1 volt以上であるが、 π 電子共有系導電性高分子とジスルフィド化合物とを組合せ、あるいはジスルフィド基を有する導電性高分子の場合には、酸化反応と還元反応の電位差は0.1 voltあるいはそれ以下である。 π 電子共役系導電性高分子と組み合わせられた、あるいは、このような高分子に取り込まれたジスルフィド化合物は、電極反応が促進するため、室温でも大電流を取り出すことが可能である。本発明の電気材料の電解酸化を行うと、先ず π 電子共役系導電性高分子(ジスルフィド基を有する導電性高分子においては、共役系高分子部分)が酸化を受け、該高分子の酸化体が還元体のジスルフィド化合物(ジスルフィド基を有する導電性高分子においては、S-HもしくはS-金属イオン結合の部分)を酸化し元の還元体に戻り、ジスルフィド化合物の酸化体が生成する(ジスルフィド基が形成される)。電解還元を行うと、該導電性高分子が先ず還元を受け、生じた還元体がジスルフィド化合物(酸化体)を還元し酸化体に戻り、該ジスルフィド化合物は還元体となる。電極触媒をジスルフィド化合物電極に導入することは、前述の米国特許第4833048号明細書あるいはJ. Electrochem Soc., Vol. 136, p. 2570-2575(1989)に述べられている。しかし、電極触媒としては有機金属化合物が開示されているのみであり、電極触媒の効果については具体的に示されていない。このように、 π 電子共役系導電性高分子もしくは共役系高分子部分は、酸化還元反応における電子の移動を促進する働きを有するため、酸化還元反応における触媒として作用し、反応の活性化エネルギーを低減させる働きを有する。同時に電極と電解質との有効反応面積を増大させる作用を有する。

【0024】本発明のリチウム電池は、上記本発明の電極材料で構成される電極を正極とし、アルミニウムまたはアルミニウム含有合金と炭素とを主成分とする組成物で構成される電極を負極とし、そして、リチウムを含む塩、もしくはその塩を含む高分子で構成される固形電解質を有する。

【0025】上記正極の材料としては、ジスルフィド基を有する化合物の還元体のリチウム塩および導電性高分子の組み合わせ；もしくは、ジスルフィド基のS-S結合が開裂してチオール基となり、これがリチウム塩となっている基を有する導電性高分子が用いられる。例えば、ジスルフィド基を有する化合物の還元体のリチウム塩としては、 $C_2N_2S(SLi)_2$ で示される2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムチオレート、 $(C_2H_4)_2C(S)(SLi)_2$ で示されるジエチルジチオ

(5)

特開平5-74459

8

カーバメートなどが挙げられる。上記導電性高分子は、これらの化合物に由来する基を有する。このような電極材料においては、電解酸化によりリチウムイオンが遊離してS-S結合が生成し、逆に還元により再びもとのS-Liにもどる。

【0026】上記負極に含有される炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、無定形炭素、繊維状炭素、粉末状炭素、石油ピッチ系炭素、石炭コークス系炭素がある。これら炭素材料は、直径あるいは繊維径が0.01~10ミクロン、繊維長が数 μ mから数mmまでの粒子あるいは繊維が好ましい。

【0027】負極に含有されるアルミニウムあるいはその合金としては、Al, Al-Fe, Al-Si, Al-Zn, Al-Li, Al-Zn-Si等がある。これら金属アルミニウムあるいはその合金は、超急冷により得られたフレーク状のもの、空気中あるいは窒素等の不活性ガス中で、機械的な粉碎により得られた球状あるいは無定形の粉末等が好ましい。粒子の大きさは、直径1 μ m~100 μ mが好ましい。炭素材料とアルミニウムあるいはアルミニウム合金との混合割合は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金1重量部に対し炭素材料が0.01~5重量部、好ましくは0.05~0.5重量部である。炭素材料が0.01重量部以下であるとアルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末(フレークを含む)との均一分散が困難になる。このため、炭素材料(粉末など)が凝集しアルミニウムあるいはアルミニウム合金粒子間の電導が不良になり、電極として有効に働かなくなる。逆に、5重量部を越えるとアルミニウムあるいはアルミニウム合金粉末粒子が炭素材料で厚く覆われてしまう。従って、電解質との接触が断たれ、電位が不安定になったり分極が大きくなったりする。

【0028】本発明のリチウム二次電池の電解質は、リチウム伝導性の固形電解質(-20~60℃にあって固体あるいは固形状である)であり、この固形電解質はリチウムを含む塩、もしくは該塩を含む高分子で構成される。リチウムを含む塩としては、LiI, Li₂N-LiI-B₂O₃, LiI-H₂O, Li- β -Al₂O₃などがある。これらを含む高分子電解質としては、該リチウム塩を溶解させたポリエチレンオキシドがあり、さらに、LiClO₄を溶解したプロピレンカーボネートを含むポリアクリロニトリル膜よりなる固形電解質膜なども利用され得る。後述のように、正極および負極の少なくとも一方に電解質を混合する場合には、ポリアミンにエチレンオキシドおよびブチレンオキシドを付加して得られるポリエーテルと、層状結晶を有するイオン交換性の化合物と、リチウム塩とからなる固形電解質組成物が好適に用いられる。上記ポリエーテルは、ポリアミンに、アルカリ触媒下、100~180℃、1~10気圧でエチレンオキシドおよびブチレンオキシドを付加反応することにより得ることができる。上記ポリエーテルの構成成分であるポリア

9

ミンとしては、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミンあるいはそれらの誘導体を用いることができる。ポリアルキレンポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレントトラミン、ジプロピレントリアミン等を挙げることができる。エチレンオキシドとブチレンオキシドの付加モル数はポリアミンの活性水素1個当たり2～150モルである。付加するエチレンオキシド(EO)とブチレンオキシド(BO)とのモル比は、80/20～10/90(=EO/BO)である。このようにして得られるポリエーテルの平均分子量は1000～500万である。このポリエーテルは、固形電極組成物中に、0.5から20重量%の割合で含有されることが好ましい。イオン交換性の層状結晶構造を有する化合物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、サボナイト、スメクタイト等のけい酸塩を含む粘土鉱物、りん酸ジルコニウム、りん酸チタニウム等のりん酸エステル、バナジン酸、アンチモン酸、タングステン酸；あるいは、それらを第4級アンモニウム塩等の有機カチオンあるいはエチレンオキシド、ブチレンオキシド等の有機の極性化合物で変性したものが挙げられる。この固形電解質組成物においては、構成成分の一つであるポリエーテルが界面活性作用を有する。従って、正極または負極の少なくとも一方にこの組成物を混合したときに、該ポリエーテルの働きにより、該組成物が均一に分散し、分極が小さくなる。

【0029】本発明のリチウム二次電池は、通常、次の方法で調製され得る。例えばまず、上記正極、負極および電解質の成分をそれぞれ混合して、それぞれフィルム状に成形する。これを正極フィルム、電解質フィルムおよび負極フィルムの順に積層して圧着すると素電池が得られる。この積層体の素電池の正極と負極とに必要に応じて銅箔やリード線を取りつけ、ケースに入れることにより本発明のリチウム二次電池が得られる。上記電解質の成分を正極および負極のうちの少なくとも一方の成分と混合して電池を調製することが推奨される。

【0030】本発明のリチウム二次電池を充電すると正極のS-Li結合からLiが遊離し、S-S結合が形成される。負極の表面または負極の内部(負極の成分と電解質の成分とを混合した場合)には、金属リチウムが均一に析出する。電解質からリチウムが直接析出するので、酸素などの不純物で混入することがない。従って、繰り返し充放電を行っても電流の集中が起こりにくく、電池の内部短絡が有効に防止される。充電(電解)で生成した金属リチウムと電解質とは、極めて電氣的に良好に接続されるので、放電に際し分極を小さくすることができ、大きな電流を取り出すことが可能となる。上記のように電解質を正極および/または負極に混合した場合は、特に有効な結果が得られる。このとき、電解質としてリチウム塩、ポリエーテルおよび層状結晶を有する化合物を使用するのが特に有利である。

(6)

特開平5-74459

10

【0031】ところで、従来のリチウム二次電池(3～4ボルトの高電圧と100Wh/kg以上の高エネルギー密度とを有する)としては、負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用い、正極に、リチウムイオンを可逆的に出し入れできる二硫化チタン、二硫化モリブデン、酸化バナジウム、酸化コバルト等の無機物を用いた電池が提案されている。電解質としては、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタン等の非プロトン性有機溶媒に過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム等のリチウム塩を溶解した液体電解質が専ら用いられている。この液体電解質のイオン伝導度はニッケルカドミウム二次電池あるいは鉛蓄電池に用いられている水溶液電解質に比べ2桁から3桁のレベルで小さいため、これら電池に匹敵する大きい電流を得るためには、電極面積を大きくかつセパレータを薄くする必要がある。このため、正極は、通常、粉末状の正極活性成分(上記二硫化チタンなど)と、導電材とバインダーとを混合して得られる組成物をシート状に加工して調製される。シート状に加工する他に、正極の電極面積は粉末の粒径を小さくしたり、多孔質の粉末を用いることでも大きくすることができる。しかしながら柔らかくて粉末加工が難しい金属リチウムあるいはリチウム合金を用いて、大きな面積の負極を得るには薄く箔状に加工する他はない。前記薄いシート状に加工された正極と、負極をポリプロピレン不織布等のセパレータを介して重ね、渦巻状に巻いて電池容器に入れ、電解液を注いで上記リチウム電池が得られる。金属リチウムを用いるため作業はすべて乾燥した不活性ガス中で行なう必要がある。

【0032】リチウム二次電池を組み立てる上で大切なことは、電解質と接触する電極は全表面にわたって均一かつ均質にすることである。正極は、正極活性成分、導電材料およびバインダーを含む組成物で通常構成され、化学的に安定な正極活物質を選び、かつ均一に混合さえすれば比較的均質なものが得られる。しかしながら負極は、厚さが数μmから数10μmの金属リチウムあるいはリチウム合金箔を多段の圧延工程を経て、均一かつ均質に加工することは困難であるし、また電池組立工程において局部的に引っ張りを受け、均一に組み立てることが困難である。従って、電池充放電に際しては負極面内においてリチウムの溶解析出反応が不均一に進行し、充放電サイクルを繰り返すに従い不均一さが大きくなり、ついには局部的に電流が集中し、樹枝状にリチウム析出が起こり、セパレータを突き破り正極とつながり内部短絡を引き起こす。内部短絡すると大電流が流れ、電池が発熱し、有機溶剤の蒸気圧が上がり電池が破裂し、金属リチウムが大気に晒され水と反応し、水素を発生し、発火に至る。きわめて危険である。

【0033】これに対して、本発明のリチウム二次電池は、金属リチウムあるいはリチウム合金を用いることなく調製することが可能であるため複雑な操作を必要とせ

50

(7)

特開平5-74459

11

ず、かつ安全である。電池を保存する際に、放電状態で保存すれば、放電状態においては電池中には実質的に金属リチウムが存在しないので、電池が破壊されたとしても発火することはない。電池を充電したときには、上記のように、金属リチウムが均一に析出するため、繰り返し充放電を行っても内部短絡が極めて起こりにくく、安全である。負極の材料として粉末状、繊維状あるいは多孔質のアルミニウムまたはその合金を用いると、電極面積が大きくなるため、従来のように薄いシートあるいはフィルム状に加工する必要がない。

【0034】(実施例1) 1M(M=mol/dm³)のアニリンおよび5MのNa₂SO₄を硫酸水溶液中に溶解し、pH=1.0の硫酸酸性水溶液を得た。この水溶液中において飽和カロメル参照電極の電極に対し1.2~1.5Vの定電位で電解をし、フィブリル構造を有する厚さ約20μmのポリアニリン膜を黒鉛電極上に形成した。このようにして得たポリアニリン薄膜を有する黒鉛電極を80℃で一昼夜真空乾燥した後、2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルを、5mM LiClO₄を1M溶解したジメチルホルムアミド中で、Ag/AgCl参照電極の電位に対し+0.8Vの定電位で電解し、複

合電極を調製した。

【0035】LiClO₄を1M溶解したジメチルホルムアミド中で、Ag/AgCl参照電極の電位に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させることにより、この電極を室温で電解した。この結果、図1の曲線Aに示される電流電圧特性が得られた。次に、比較例として、ポリアニリン薄膜を有しない黒鉛電極を用いて同様に電解した。その結果、第1図の曲線Bに示される電流電圧特性が得られた。さらに、ポリアニリン薄膜のみを有する黒鉛電極を用いて同様な電解を行った。その結果、図1の曲線Cに示される電流電圧特性が得られた。

【0036】曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリアニリンのみを有する黒鉛電極の電流ピーク値、および2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルの電流ピーク値のそれぞれよりも大きい。このことにより、ポリアニリンとジスルフィド化合物を用いた本発明の電極を用いると大電流が取り出せることがわかる。さらに、曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク位置がポリアニリンのみを有する黒鉛電極の電流ピーク位置と2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルの電流ピーク位置との間に存在する。2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルの酸化還元に対応する電流ピークのうち、特に還元反応に対応する電流ピーク位置が-0.2V付近で得られた(ポリアニリン薄膜を有しない黒鉛電極(曲線C)において電流ピーク位置は-0.6V付近で得られた)。つまり、π電子共役系導電性高分子であるポリアニリンが存在することにより、2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルの酸化還元が促進されていることがわかる。上記のようにポリアニリン薄膜を有しない黒鉛電極で得られた電流電圧特性曲

12

線Bにおいては、2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ルの酸化還元に対応する、酸化ピークと還元ピークとの電位差が0.6Vに近い。このように、ポリアニリン薄膜を有しない黒鉛電極においては、酸化還元が不可逆で、反応の速度は遅い。例えばこの電極を電池の正極に用いると、充電と放電の電圧差が0.6V以上と大きいため、大電流で充放電を行うと効率が大きく低下する電池が得られる。

【0037】(実施例2) ホウフッ化第二銅を酸化剤として用いることにより酸性水溶液中でアニリンを化学重合した。その結果、平均粒径が0.3μmで、フィブリル構造をもった、多孔性のポリアニリン粉末が得られた。このポリアニリン粉末1重量部と、2,5-ジメカト-1,3,4-チヅアゾ-ル粉末1重量部と、カーボンブラック0.1重量部とを、低密度ポリエチレン(商標名:エクセレンV L-200、密度=0.9、住友化学工業製)が溶解されたトルエン中で混合した。次に、この混合物を200メッシュのステンレススチールネット上に塗布し、これを乾燥することにより厚さ約100μmのシート状の複合電極を造った。

【0038】正極としてこの複合電極を用い、固形電解質膜として、LiClO₄を1M溶解したプロピレンカーボネートを含有する厚さ約70μmのポリアクリロニトリル膜を用い、負極として金属リチウムを用いることにより、大きさが28×28mmの固形の電池Aを構成した。

【0039】この電池を、室温で、3.6ボルトの一定電圧で17時間充電した後、1μA、10μA、100μA、500μAおよび、1mAの電流で各々3秒間放電した。各々の電池電圧を記録することにより電流電圧特性を評価した。その結果は図2の曲線(a)に示す。比較例として、同様の方法を用いて、ポリアニリン粉末を含まない厚さ約100μmのシート状電極を作製した。この電極を用いることにより電池Bを構成した。この電池の電流電圧特性を図2の曲線(b)に示す。電池Aは電池Bに較べると分極が小さく、電池Aを用いると大きな電流が得られる。

【0040】これら実施例において、ジスルフィド系化合物とπ電子共役系導電性高分子とを複合化した電極を用いることにより、従来のジスルフィド系化合物を用いたときに困難であった、大電流での電解が可能である。そして、この複合電極を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることにより、大電流で充放電が期待できる。高エネルギー密度を有する、二次電池を構成することができる。

【0041】本実施例においては、複合電極を用いた電池のみを示した。しかし、本発明の複合電極を対極に用いることにより、発色・退色速度が速いエレクトロクロミック素子、応答速度が早いグルコースセンサー等の生物化学センサー、さらに、書き込み・読み出し速度が速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

13

【0042】(実施例3) 2-ビロールカルボン酸 11 g (0.1 mol) を 200 ml のアセトニトルに溶解し 0℃ に冷却した後、この溶液に 16 g (0.1 mol) の臭素を滴下した。この溶液を 60 分攪拌した後、20%炭酸ナトリウム水溶液を加えて中和した。この溶液にエーテルを加え、水層をエーテルで抽出した。抽出されたエーテル溶液を乾燥後、エーテルを除去した。その結果、3、4、および 5 位置のうちに臭素が 2 置換された 2-ビロールカルボン酸と 1 置換された 2-ビロールカルボン酸との混合物が得られた。この混合物 6 g をキシレン 200 ml とエタノールアミン 10 ml との混合溶液に溶解し 2 時間加熱還流した。次いで 30%酢酸水溶液で洗浄し、有機層を分離して乾燥した。この溶液からキシレンを除去し、2 置換プロモビロールと 1 置換プロモビロールの混合物 3 g を得た。この混合物をキシレンに再溶解し、シリカゲルのカラムを用いることにより分別し、3-プロモビロールを 1 g 得た。

(8)

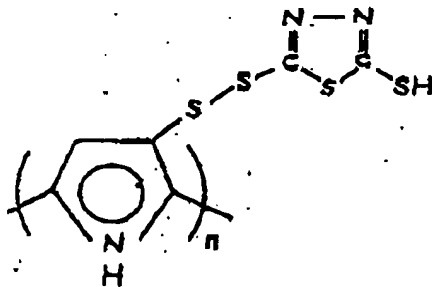
特開平 5-74459

14

* 【0043】このようにして得られた 3-プロモビロールを硫酸水溶液に溶解し、3-プロモビロールが 1 mol/l および 5 mol/l の濃度の pH 1.0 の硫酸酸性水溶液をそれぞれ得た。この水溶液中において、飽和カロメル参照電極の電位に対し 1.2~1.5V の定電位で電解することにより、フィブリル構造を有する厚さ約 20 μm のポリ 3-プロモビロール膜を黒鉛電極上に形成した。このようにして得たポリ 3-プロモビロール薄膜を有する黒鉛電極を 80℃ で一昼夜真空乾燥させた。このポリプロモビロール 1 g (0.01 mol) に対してチオ尿素 0.8 g (0.01 mol) を反応させてメルカプト基を導入し、さらに塩素の存在下で 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール 1.2 g (0.01 mol) を反応させて、次式で示すジスルフィドが導入されたポリビロールでなる電極を得た。

【0044】

【化 1】



【0045】LiClO₄ を 1 mol/l 溶解したジメチルホルムアミド中で Ag/AgCl 参照電極の電位に対し -0.7~+0.2V の間で電位を 50mV/sec の速度で直線的に増減させることにより、この電極を室温で電解した。その結果、図 3 の曲線 A に示される電流電圧特性を得た。

【0046】比較例として、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールを 0.05 mol/l、LiClO₄ を 0.5 mol/l 溶解したジメチルホルムアミド中において黒鉛電極を用い、Ag/AgCl 参照電極の電位に対し +0.8V の定電位で電解した。このポリビロールを有さない電極を同様に電解することによって、図 3 の曲線 B に示す電流電圧特性を得た。さらに、ポリビロール薄膜のみを有する黒鉛電極を作製し、これを用いて同様な電解を行うことにより、図 3 の曲線 C に示す電流電圧特性を得た。曲線 A においては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリビロールのみを有する黒鉛電極の電流ピーク値、および 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの電流ピーク値のそれぞれよりも大きい。このことにより、ポリビロールとジスルフィド化合物を用いた本発明の電極を用いると大電流を取り出せることがわかる。また、曲線 A においては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリビロールのみを有する黒鉛電極の電

30 流ピーク位置と 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの電流ピーク位置との間に存在する。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元に対応する電流ピークのうち特に還元反応に対応する電流ピーク位置が -0.2V 付近である (ポリビロールのみを有する黒鉛電極を用いたときには -0.6V である)。つまり、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールが組み込まれた π 電子共役系導電性高分子であるポリビロールを用いることにより前記 2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元が促進されていることがわかる。

40 【0047】ポリビロール薄膜を有しない黒鉛電極で得られた電流電圧特性曲線 B においては、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元に対応する、酸化ピークと還元ピークとの電位差が 0.6V 近くである。このような電極では酸化還元が準可逆性で反応の速度が遅い。例えば、この電極を電池の正極に用いると、充電と放電の電圧差が 0.6V 以上に大きいため、大電流で充放電を行うと充放電効率の悪い電池が得られる。

【0048】本実施例においては、導電性高分子を形成し得るモノマーとしてビロールを用いた場合を説明した。しかし、本発明はこれに限定されるものではなく、

15

他のモノマー、例えばアニリンなどを用いても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0049】以上の実施例の説明から明らかなように本実施例においては、導電性高分子にジスルフィド化合物を導入することにより電極が得られる。この電極を用いることにより、従来のジスルフィド系化合物のみで構成された電極を用いたとき困難である、大電流での電解が可能となる。そして、この電極を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることにより大電流での充放電が可能

な、高いエネルギー密度を有する二次電池を構成することができる。

【0050】本発明の電極を対極に用いることにより、電池の他に、発色・退色速度が速いエレクトロクロミック素子、応答速度が速いグルコースセンサーなどの生物化学センサー、書き込み・読み出し速度が速い電気化学的アナログメモリーなどが得られる。

【0051】(実施例4)

(1) 1, 8-ジスルフィドナフタレンの合成

1-アミノナフタレン-8-スルホン酸60g(0.27mol)を乳鉢で水と練り合わせペースト状にした。このペーストをフラスコに移し、水200mlと硫酸20mlを加えた。これに、30g(0.43mol)の硝酸ナトリウムを100mlの水に溶かした溶液をかき混ぜながら、約30分かけて加えた。得られた溶液の温度を-10~-15℃に保ち約1時間半重合反応を行った。生成したジアゾニウム塩を濾過し、反応液を冷水100mlで洗浄した。次いで、この塩に二硫化ナトリウム溶液200mlを加えた。この溶液を室温で3時間放置した。これに塩酸を滴下してpHを7.5に調整し、析出した硫黄を除去した。このようにして、8, 8'-ジチオジ-1-ナフタレン硫酸ナトリウム塩を45g得た。この塩を冷水中に入れ、つぎに30g(0.14mol)の五塩化磷をゆっくり加え反応させた。この反応溶液を室温に戻し、30分間放置した。ベンゼンを用いて反応物が脱色するまで洗浄し、濾過して得た濾液を濃縮し、固形物を得た。これをメタノールを用いて再結晶した。このようにしてナフト[1, 8-c, d]-1, 2-ジチオール1, 1ジオキサイド16gを得た。この化合物16gを亜鉛粉末を加えた塩酸溶液中で1時間反応させ、1, 8-ジスルフィドナフタレン10gを得た。

(2) 1, 8-ジスルフィドナフタレンとポリアニリンの複合電極作成

0.5Mの Na_2SO_4 (pH1に調整されている)、アニリン0.1Mの溶液に、(1)項で得られた1, 8-ジスルフィドナフタレンを10mmol/lになるように加えた。この溶液を飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2Vの定電位で電解することにより、フィブリル構造を有する厚さ約20 μm のポリアニリン-1, 8-ジスルフィドナフタレン複合膜を黒鉛電極上に形成した。

(3) サイクリックボルタンメトリ

(9)

特開平5-74459

16

LiClO_4 を1M溶解したジメチルホルムアミド中において、 Ag/AgCl 参照電極の電位に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させ、室温で(2)項で得た電極を電解した。その結果、図4の曲線Aに示される電流電圧特性を得た。比較例として、1, 8-ジスルフィドナフタレンを10mol/lおよび LiClO_4 を0.5mol/l溶解したジメチルホルムアミド中において、 Ag/AgCl 参照電極の電位に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させ、黒鉛電極を電解した。その結果、図4の曲線Bに示される電流電圧特性を得た。さらに、ポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極についても同様な電解を行い図4の曲線Cに示される電流電圧特性を得た。

【0052】曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極の電流ピーク値、および1, 8-ジスルフィドナフタレンの電流ピークのそれぞれよりも大きい。このことにより、ポリアニリン重合膜とジスルフィド化合物を用いた本発明の電極を用いると大電流が取り出せることがわかる。さらに、曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク位置が、ポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極の電流ピーク位置と1, 8-ジスルフィドナフタレンの電流ピーク位置との間に存在する。1, 8-ジスルフィドナフタレンの酸化還元に対応する電流ピークのうち、とくに還元反応に対応する電流ピーク位置は-0.2V付近である(ポリアニリンを有しない1, 8-ジスルフィドナフタレン電極(曲線B)においては-0.6Vである)。イオン電子混合伝導体高分子であるチオフェン誘導体重合物が存在することにより1, 8-ジスルフィドナフタレンの酸化還元が促進されていることがわかる。

【0053】上記のように、ポリアニリンを有しない黒鉛電極で得られた電流特性(曲線B)においては、1, 8-ジスルフィドナフタレンの酸化還元に対応する酸化ピークと還元ピークとの電位差が0.6V近い。このような電極においては、酸化還元が準可逆で反応の速度が遅い。例えば、この電極を電池の正極に用いると、充電と放電の電圧差が0.6V以上と大きいため、大電流での充放電では効率低下が大きい電池が得られる。

【0054】本実施例ではポリアニリンを用いた場合について説明したが、その他の導電性高分子を用いても同様の効果が得られる。本実施例では重合方法として電解重合を用いているが、通常の酸化重合でも複合膜の作成は可能である。さらに、本発明の重合膜を粉砕し、集電体と混合して用いても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0055】本実施例の可逆性電極は、電池以外の用途として、電極を対極に用いることにより発色・退色速度が速いエレクトロクロミック素子、応答速度が速いグル

(10)

特開平5-74459

17

コースセンサなどの生物化学センサ、書き込み・読み出し速度が速い電気化学アナログメモリなどに用いられる。

【0056】以上の実施例の説明から明らかなように、本発明によれば、分子内にジスルフィド結合を有する化合物と導電性高分子とを用いることにより可逆性電極を構成したため、従来のジスルフィド系化合物のみで構成した電極では困難であった、大電流での電解が可能となる。この電極を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることにより、大電流での充放電が可能な、高いエネルギー密度を有する二次電池を構成することができる。

【0057】(実施例5) 84g(1mol)のチオフェンと100mlの四塩化炭素を混合し、0°Cに冷却した。これに、500g(3.1mol)の臭素を300mlの四塩化炭素に溶解したものを徐々に加えた。これら全てを混合したのち、四塩化炭素を留去し、15gの水酸化ナトリウムを加えて4時間蒸気浴上で加熱した。この混合物からアルカリ層を分離除去し、残留物を乾燥したのち、蒸留によって1置換体と2置換体と3置換体の臭化チオフェンの混合物を得た。この混合物をキシレンに溶解し、シリカゲルのカラムを用いることにより分別し、2,2,3-トリブロモチオフェンを30g得た。

【0058】このようにして得られた32g(0.1mol)の2,2,3-トリブロモチオフェンと6.5g(0.2mol)の金属亜鉛と6g(0.2mol)の酢酸と混合して反応させ、3-ブロモチオフェン得た。

【0059】このようにして得られた3-ブロモチオフェン8.0g(0.05mol)に4gのチオ尿素をアセトニトリル中で反応させ、3-メルカプトチオフェン2.0g(0.01mol)を得た。この3-メルカプトチオフェンを塩素中で2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール1.2g(0.01mol)と反応させ、ジスルフィド基が導入されたチオフェンを得た。

【0060】プロピレンカーボネート中において、このようにして得られたチオフェン誘導体(1mol/l)をモノマーとして用い、過塩素酸リチウムを支持電解質として用いることにより、飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2~1.5Vの定電位で電解した。これにより、フィブリル構造を有する厚さ約20μmのチオフェン誘導体重合膜を黒鉛電極上に形成した。

【0061】LiClO₄を1M溶解したジメチルホルムアミド中において、Ag/AgCl参照電極の電位に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させ、この電極を室温で電解した。その結果、図5の曲線Aに参照される電流電圧特性を得た。比較例として、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールを0.05mol/l、LiClO₄を0.5mol/l溶解したジメチルホルムアミド中においてAg/AgCl参照電極の電位に対し+0.8Vで定電位電解し、ポリチオフェンを有しない黒鉛電極を同様に電解した。その結果、図5の曲線Bに示される電流電圧特性を得た。さらに、同

18

様に、ポリチオフェン薄膜のみを有する黒鉛電極を電解した。その結果、図5の曲線Cに示される電流電圧特性を得た。

【0062】曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリチオフェンのみを有する黒鉛電極の電流ピーク値、および2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの電流ピーク値のそれぞれよりも大きい。このことにより、ポリチオフェンとジスルフィド化合物を用いた本発明の電極を用いると大電流が取り出せることがわかる。さらに、曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク位置が、ポリチオフェンのみを有する黒鉛電極の電流ピーク位置と2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの電流ピーク位置との間に存在する。2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元に対応する電流ピークのうち特に還元反応に対応する電流ピーク位置は-0.2V付近である(ポリチオフェンを有しない2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール電極(曲線B)においては-0.6Vである)。導電性高分子であるポリチオフェンが存在することにより2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元が促進されていることがわかる。

【0063】上記のように、ポリアニリン薄膜を有しない黒鉛電極で得られた電流電圧特性曲線Bにおいては、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールの酸化還元に対応する酸化ピークと還元ピークとの電位差が0.6V近い。このような電極においては、酸化還元が準可逆で反応の速度が遅い。例えばこの電極を電池の正極に用いると、充電と放電の電圧差が0.6V以上と大きいため、大電流での充放電を行うとき充放電効率の悪い電池が得られる。

【0064】本実施例では、ポリチオフェンを用いた場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その他の導電性高分子を用いても同様の効果が得られる。さらに、本実施例の重合膜を粉砕し、集電体と混合して用いても同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0065】以上の実施例の説明から明らかなように、本発明によれば、導電性高分子を形成し得るモノマーにジスルフィド化合物を導入して得られるモノマーを重合することにより重合体を得、この重合体を主たる構成成分として電極を構成したため、従来のジスルフィド化合物のみで構成した電極では困難であった、大電流での電解が可能となる。この電極を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることにより大電流での充放電が可能な、高いエネルギー密度を有する二次電池を構成することができる。

【0066】本実施例の可逆性電極は、電池以外の用途として、電極を対極に用いることにより発色・退色速度が速いエレクトロクロミック素子、応答速度が速いグルコースセンサーなどの生物化学センサー、書き込み・読み出し速度が速い電気化学アナログメモリーなどに用いられる。

(11)

特開平5-74459

19

20

【0067】(実施例6)

(1) 2-メルカプト-2-チアゾリンの酸化重合(二量体の調製)

2-メルカプト-2-チアゾリン60g(0.5mol)をジメチルスルホキシド100mlに溶解した。この溶液に酸素を吹き込み、室温下で1昼夜放置し、酸化重合をさせた。反応液を、分取薄層クロマトグラフィーにかけ、目的物の2-メルカプト-2-チアゾリンの二量体を48g(0.2mol)得た。

(2) 2-メルカプト-2-チアゾリン二量体とポリアニリンとの複合電極作成

0.5MNa₂SO₄(pH=1に調整)と0.1MAニリンを含む溶液に、2-メルカプト-2-チアゾリン二量体が10mmol/lになるように、本実施例(1)項で得られた2-メルカプト-2-チアゾリン二量体を加えた。この溶液を飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2~1.5Vの定電位で電解することによって、フィブリル構造を有する厚さ約20μmのポリアニリン-2-メルカプト-2-チアゾリン二量体複合膜を黒鉛電極上に形成した。

【0068】比較のため、0.5MNa₂SO₄(pH=1に調整)と0.1MAニリンを含む溶液に、2-メルカプト-2-チアゾリンが10mmol/lになるように2-メルカプト-2-チアゾリンを加え、飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2~1.5Vの定電位で電解することによって、電解重合膜の作成を試みたが、複合膜が作成されなかった。

(3) サイクリックボルタンメトリー

室温で、LiClO₄を1M溶解したジメチルホルムアミド中においてAg/AgCl参照電極の電位に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させて、本実施例(2)項で得られたポリアニリン-2-メルカプト-2-チアゾリン二量体複合電極を電解した。その結果、図1の曲線Aで示される電流電圧特性曲線を得た。比較例として、2-メルカプト-2-チアゾリンを10mmol/l、LiClO₄を0.5mol/l溶解したジメチルホルムアミド中で黒鉛電極を用いて、Ag/AgCl参照電極に対し-0.7~+0.2Vの間で電位を50mV/secの速度で直線的に増減させ電解した。その結果、図6の曲線Bに示される電流電圧特性曲線を得た。さらに、同様の方法によってポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極を電解した。その結果、図8の曲線Cに示される電流電圧特性曲線が得られた。

【0069】曲線Aにおいては、酸化還元に対応する電流ピーク値が、ポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極の電流ピーク値、および2-メルカプト-2-チアゾリンの電流ピーク値のそれぞれよりも大きい。このことにより、ポリアニリン重合膜とジスルフィド化合物を用いた本発明方法による電極を用いると大電流が取り出せることがわかる。さらに、曲線Aにおいては、酸化還元

に対応する電流ピーク位置が、ポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極の電流ピーク位置と2-メルカプト-2-チアゾリンの電流ピーク位置との間に存在する。2-メルカプト-2-チアゾリンの酸化還元に対応する電流ピークのうち、特に還元反応に対応する電流ピーク位置は-0.2V付近である(2-メルカプト-2-チアゾリンを有しないポリアニリン重合膜のみを有する黒鉛電極(曲線B)においては-0.6Vである)。ポリアニリンが存在することにより2-メルカプト-2-チアゾリンの酸化還元が促進されていることがわかる。

【0070】上記のように重合物を有しない黒鉛電極で得られた電流電圧特性(曲線B)においては、2-メルカプト-2-チアゾリンの酸化還元に対応する酸化ピークと還元ピークとの電位差が0.6V近い。このような電極においては酸化還元が準可逆で反応の速度が遅い。例えば、この電極を電池の正極に用いると、充電と放電の電圧差が0.8V以上と大きいため、大電流での充放電では効率低下が大きい電池が得られる。

(4) 充放電サイクル特性

次の構成により電池を作成した。作用極として本実施例(2)項で得られたポリアニリン-2-メルカプト-2-チアゾリン二量体複合電極を用い、参照電極としてLi線を用いた。対極としてLi箔を用い、電解質溶液としてLiClO₄を1M溶解したジメチルホルムアミド溶液を用いた。この電池を用いて、充電電位4.0Vで15時間充電した後、終止電圧2.0V、放電電流0.5mAの条件の下で充放電サイクル特性試験を行った。その結果、図7の曲線Aに示される充放電サイクル特性曲線を得た。図7においてはサイクル数が横軸に示され、1サイクル目の放電容量を100としたときの各充放電サイクル試験後の放電容量が縦軸に示されている。比較例として、ポリアニリンと2-メルカプト-2-チアゾリンとポリエチレンオキシドとを重量比3:1:1で混合して作成した複合電極を作用極として用いて、同様の電池を構成した。この電池を用いて同様の条件で充放電サイクル特性試験をおこなった。その結果、図7の曲線Bに参照される充放電サイクル特性曲線を得た。

【0071】本実施例の充放電サイクル特性曲線(曲線A)においては、充放電サイクル特性が50サイクルで初期容量の50%であり、充放電サイクル特性に優れている。これに対して、比較例の充放電サイクル特性曲線(曲線B)においては、10サイクル程度から充放電効率が低下している。

【0072】本実施例においては、ポリアニリンを導電性高分子として用いた場合について説明したが、上記のその他の導電性高分子を用いても同様の効果が得られた。重合方法として電解重合を用いた場合について説明したが、通常の酸化重合を用いても複合膜の作成が可能である。さらに本実施例の重合膜を粉砕し、集電体と混合しても同様の効果を得ることは自明である。

(12)

特開平5-74459

21

【0073】本実施例ではチオール基を有する化合物として2-メルカプト-2-チアゾリンを用いたが、他のチオール基を有する化合物を用いても同様の反応が可能である。さらに、2種類以上のチオール基を有する化合物を用いて電極を構成することもできる。例えば、分子内にチオール基を複数個有する化合物と、チオール基を一つ有する化合物とを、酸化共重合させることにより共重合体を作成し、見かけ上、チオール基を保護した高分子(多量体)を作成し、導電性高分子を形成し得るモノマーの電解重合時に共存させることも可能である。

【0074】以上の実施例の説明から明らかなように、本発明方法によるチオール基を有する化合物を分子間でジスルフィド結合させた二量体(多量体)と、導電性高分子とを主体とされた電極を用いることにより、従来のジスルフィド系化合物を用いた可逆性電極では困難であった、大電流での電解が可能となる。この電極は電解重合や化学酸化重合で作成することができる。この電極を正極に用い、金属リチウムを負極に用いることにより大電流での充放電が可能な高エネルギー密度の二次電池を構成することができる。

【0075】本実施例方法による電極は、電池以外の用途として、電極を対極に用いることにより、発色・退色速度が速いエレクトロクロミック素子、応答速度が速いグルコースセンサーなどの生物化学センサー、書き込み・読み出し速度が速い電気化学アナログメモリーなどを得ることができる。

【0076】(実施例7)分子内に10個のN原子を含有するポリエチレンイミンに、エチレンオキシド(EO)とブチレンオキシド(BO)とを、EOとBOとの比が30/70となるように付加した。このようにして得た平均分子量が180000のポリエーテルをアセトニトリルに溶解し、20重量%のポリエーテル溶液を調製した。さらに、ポリエーテル溶液にリチウム塩として LiCF_3SO_3 を10重量%の割合で溶解した。このポリエーテル溶液に、固形分含量(ポリエーテル、 LiCF_3SO_3 、 SO_3 およびアーリン酸ジルコニウムの合計)が30重量%となるように平均粒径が15 μm のアーリン酸ジルコニウム粉末を添加した。この溶液を40℃で24時間攪半混合し電解質スラリーを得た。電解質スラリーを平滑なテフロン製の板の上にドクターブレードを用いることにより塗布した。これを130℃の乾燥アルゴン気流中において1時間乾燥し、さらに5時間真空乾燥することにより、大きさ80x80mm、厚さ85 μm の電解質シートを得た。

【0077】次に、上記と同じ組成の電解質スラリー1重量部に、黒鉛化度48%、平均粒径が2 μm の人造黒鉛粉末0.1重量部と、2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムポレート2重量部と、ポリアニリン粉末0.5重量部とを添加混合し正極スラリーを得た。上記ポリアニリン粉末は、1M(M=mo)/ dm^3 のアニリンおよび5Mの Na_2SO_4 を含むpH=1.0

22

の硫酸酸性水溶液中において、飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2~1.5voltの定電位で電解することにより得られた。この正極スラリーを平滑なテフロン製の板の上にドクターブレードを用いることにより塗布した。これを130℃の乾燥アルゴン気流中において1時間乾燥し、さらに5時間真空乾燥することにより大きさ80x80mm、厚さ160 μm の正極シート組成物を得た。

【0078】さらに、上記と同じ組成のポリエーテル溶液に平均粒径が18 μm の純度99.98%の金属アルミニウム粉末1重量部と、黒鉛化度が48%で、平均粒径が2 μm の人造黒鉛粉末0.1重量部との混合粉末を、固形分含量が50%となるように加え、40℃で24時間混合し負極スラリーを得た。負極スラリーと上記と同じ組成の電解質スラリーとを固形分比が1:2となるようにアルミナボールミル中において24時間混合することにより電極組成物スラリーを得た。電極組成物スラリーを平滑なテフロン製の板の上にドクターブレードを用いることにより塗布した。これを130℃の乾燥アルゴン気流中において1時間乾燥し、さらに5時間真空乾燥することにより、大きさ80x80mm、厚さ180 μm の負極シートを得た。

【0079】フッ素樹脂と炭素粉末とを主体とした混合物より形成された厚さ50 μm のカーボンシートと、正極シートと、電解質シートと、負極シートと、カーボンシート(上記と同じ組成)とを順に重ね、温度150℃、圧力200 kg/cm^2 の条件の下で熱圧着した。これを28x28mmの大きさに裁断して素電池を得た。合成ゴムと炭素繊維とを主体とする厚さ10 μm の熱接着性導電性フィルムを介し、電極リードを兼ねる厚さ30 μm の銅箔を素電池の両面に熱接着した。さらに、素電池全体を厚さ38 μm のポリエチレンテレフタレート膜と、厚さ50 μm のアルミニウム箔と、厚さ50 μm のポリエチレン膜とからなるラミネートフィルムを用いて封止し、電池Aを得た。

【0080】次に、比較として、次の方法により電池Bを調製した。まず、 LiBF_4 を1モル溶解したアセトニトリル中において、 Ag/AgCl 電極の電位に対し1.0Vの電位で電解酸化し、リチウムイオンを含有しないジスルフィド化合物を得た。これを2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムポレートに代えて用い、かつ負極にアルミニウム含有量が30原子%、厚さ200 μm のリチウム合金板を用いたこと以外は電池Aを作成するのと同様の方法により、電池Bを得た。

【0081】次に、本発明の他のリチウム二次電池を次の方法により調製した。2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムポレート粉末1重量部と、ポリアニリン粉末0.2重量部と、カーボンブラック0.1重量部と、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{N}-\text{B}_2\text{O}_3$ (モル比=1:1:1)粉末1重量部と、低密度ポリエチレン6重量%を含むトルエン溶液とを混合した。上記ポリアニリン粉末は、酸性水溶液中において酸化剤としてハウフ

(13)

特開平5-74459

23

ッ化第二銅を用いることにより、アニリンを化学重合することにより合成された、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ のフィブリル構造をもった多孔性のポリアニリン粉末である。上記低密度ポリエチレンは、エクセレンVL-200(商標名;密度=0.9、住友化学工業製)であり、上記混合物を乾燥したときに低密度ポリエチレンの含量が5容積%となるように加えられた。次にこの溶液を200メッシュのナイロンネット上に塗布し、これを乾燥することによって大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $155\mu\text{m}$ の正極シートを得た。

【0082】次に、 $\text{LiI-Li}_3\text{N-B}_2\text{O}_3$ 粉末と、低密度ポリエチレンの8重量%トルエン溶液とを、乾燥したときの低密度ポリエチレンの含量が、35容積%となるように混合した。次に、この溶液を200メッシュのナイロンネット上に塗布し、乾燥することによって大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $90\mu\text{m}$ の電解質シートを得た。

【0083】さらに、金属アルミニウム粉末1重量部と、黒鉛粉末0.1重量部と、 $\text{LiI-Li}_3\text{N-B}_2\text{O}_3$ 粉末0.5重量部と、上記と同様の低密度ポリエチレンのトルエン溶液とを、乾燥したときの低密度ポリエチレンの含量が、7.5容積%となるように混合した。上記金属アルミニウムとしては、平均粒径が $18\mu\text{m}$ 、純度が99.98%の金属アルミニウム粉末を用い、黒鉛粉末としては、黒鉛化度が90%、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末を用いた。次に、この溶液を200メッシュのナイロンネット上に塗布し、乾燥することによって大きさ $80\times 80\text{mm}$ 、厚さ約 $190\mu\text{m}$ の負極シートを得た。これらの正極シートと、電解質シートと、負極シートとを用いて上記と同様に電池Cを得た。

【0084】次に、比較として次の方法により電池Dを調製した。まず、 LiBF_4 を1モル溶解したアセトニトリル中において Ag/AgCl 電極の電位に対し1.0Vの電位で電解酸化し、リチウムイオンを含有しないジスルフィド化合物を得た。これを2,5-ジメルカプト-1,3,4-リチウムチオレートに代えて用い、かつ負極に、アルミニウム含有量が30原子%で厚さ $200\mu\text{m}$ のリチウム合金板を用いたこと以外は、電池Cを調製するのと同様の方法により電池Dを得た。

【0085】このようにして調製した電池A、電池B、電池C及び電池Dに、 65°C で、3.6ボルトの一定電圧を17時間印加した後、 65°C で $1\mu\text{A}$ 、 $10\mu\text{A}$ 、 $100\mu\text{A}$ 、 $500\mu\text{A}$ 、および 1mA の各々の電流で3秒間放電させた。その際の電池電圧を記録することにより電流電圧特性を評価した。この結果を図8に示す。電池Aおよび電池Cの電流電圧特性と、比較例の電池Bおよび電池Dの電流電圧特性とを較べると、前者の方が電圧の低下が小さく、大きな電流が得られることがわかる。

【0086】以上の実施例の説明で明らかなように、本発明のリチウム二次電池においては、電解酸化により硫黄-硫黄結合を生成する、硫黄-リチウムイオン結合を

24

有するリチウムチオレート化合物と、 π 電子共役系導電性高分子との混合物を主体とする正極を用い、かつ、負極として金属アルミニウムあるいはその合金と炭素材料とを主体とする組成物を用いている。従って、化学的に活性な金属リチウムあるいはその合金を電池を組立する時に扱うことがなく、安全にリチウム二次電池を組み立てることができる。こうして組み立てたリチウム二次電池においては、放電状態で電池を保存することにより、電池中において金属リチウムが実質上存在しないので、電池が破壊されたとき発火することがない。さらに、本発明のリチウム電池を用いることにより、金属リチウムあるいはその合金を負極とする従来の電池に較べ、大きな電流を得ることができる。

【0087】(実施例8) $84\text{g}(1\text{mol})$ のチオフェンと 100ml の四塩化炭素とを混合し、 0°C に冷却した。これに、 $500\text{g}(3.1\text{mol})$ の臭素を 300ml の四塩化炭素に溶解した溶液を徐々に加えた。これらすべてを混合したのち、四塩化炭素を留去し、15%の水酸化ナトリウムを加えて4時間蒸気浴上で加熱した。この混合物からアルカリ層を分離除去し、残留物を乾燥したのち、蒸留することによって1置換体と2置換体と3置換体の臭化チオフェンの混合物を得た。この混合物をキシレンに溶解し、シリカゲルのカラムを用いることにより分別し、2,2,3-トリブロモチオフェンを 30g 得た。

【0088】この様にして得られた $32\text{g}(0.1\text{mol})$ の2,2,3-トリブロモチオフェンと $6.5\text{g}(0.2\text{mol})$ の金属亜鉛と $6\text{g}(0.2\text{mol})$ の酢酸とを混合して反応させ、3-ブロモチオフェンを得た。

【0089】この3-ブロモチオフェン $8.0\text{g}(0.05\text{mol})$ に 4g のチオ尿素を加え、アセトニトリル中において反応させ、3-メルカプトチオフェン $2\text{g}(0.01\text{mol})$ を得た。塩素中においてこの3-メルカプトチオフェンと1-プロピルメルカプタン $0.8\text{g}(0.01\text{mol})$ とを反応させ、ジスルフィドが導入されたチオフェンを得た。

【0090】この様にして得られたチオフェン誘導体(1mol/l)をモノマーとして、プロピレンカーボネート中において、過塩素酸リチウムを支持電解質として用いることにより、飽和カロメル参照電極の電位に対し1.2~1.5Vの定電位で電解した。その結果、リチウムチオレート基を含有する導電性高分子を得た。

【0091】次に、実施例7の電池Aと同じ組成で同じサイズの電解質シートの調製を行った。

【0092】次に、電解質スラリー(実施例7の電池Aを調製するのに用いた電解質スラリーと同じ組成)1重量部と、黒鉛化度48%、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末0.1重量部と、前述のリチウムチオレート基を含有する導電性高分子2重量部とを混合し正極スラリーを得た。この正極スラリーを平滑なテフロン製の板の上にドクターブレードを用いることにより塗布した。これを 130°C の乾燥アルゴン気流中で1時間乾燥しさらに5

50

(14)

特開平5-74459

25

時間真空乾燥することにより、大きさ80 x 80 mm、厚さ160 μ mの正極シートを得た。

【0093】次に、実施例7の電池Aの場合と同じ組成で同じサイズの負極シートの調製を行った。

【0094】上記正極シート、電解質シートおよび負極シートを用い、実施例7の電池Aの調整と同様の方法により、本実施例の電池Aを調製した。

【0095】次に比較として、次の方法により電池Bを調製した。まず、LiBF₄を1モル溶解したアセトニトリル中においてAg/AgCl電極の電位に対し1.0Vの電位で電解酸化し、リチウムを含有しないジスルフィド化合物を得た。これをリチウムチオレート基を含有する上記導電性高分子に代えて用い、かつ、負極にアルミニウム含有量が30原子%の、厚さ200 μ mのリチウム合金板を用いたこと以外は、上記電池Aを調製するのと同様の方法により電池Bを得た。

【0096】次に、本発明の他のリチウム二次電池を次の方法により調製した。酸性水溶液中で酸化剤としてホウフッ化第二銅を用いることにより上記で合成したジスルフィド基を有するチオフェン誘導体を化学重合した。その結果、平均粒径が0.3 μ mで、フィブリル構造をもった、多孔性のチオフェン誘導体の重合体が合成された。このチオフェン誘導体の重合体の粉末0.2重量部と、カーボンブラック0.1重量部と、LiI-Li₁N-B₂O₃ (モル比=1:1:1) 粉末1重量部と、低密度ポリエチレン6重量%を含むトルエン溶液とを混合した。上記低密度ポリエチレンはエクセレンVL-200 (商標名; 密度=0.9、住友化学工業製) であり、上記混合物を乾燥したときに低密度ポリエチレンの含量が5容積%となるように加えられた。次にこの溶液を200メッシュのナイロンネット上に塗布し、これを乾燥することによって、大きさ80 x 80 mm、厚さ約155 μ mの正極シートを得た。

【0097】次に、実施例7の電池Cを調製するとき用いたのと同様の電解質シートおよび負極シートをそれぞれ調製した。これら正極シート、電解質シートおよび負極シートを用いて上記と同様の方法によって本実施例の電池Cを作製した。

【0098】次に、比較として、次の方法により電池Dを調製した。まず、LiBF₄を1モル溶解したアセトニトリル中においてAg/AgCl電極の電位に対し1.0Vの電位で電解酸化し、リチウムを含有しないジスルフィド化合物を得た。これをリチウムチオレート基を含有する導電性高分子に代えて用い、かつ、負極にアルミニウム含

26

有量が30原子%の厚さ200 μ mのリチウム合金板を用いたこと以外は、電池Cを調製するのと同様の方法によって電池Dを作製した。

【0099】このようにして調製した電池A、電池B、電池C及び電池Dに、65℃で、3.6ボルトの一定電圧を17時間印加した後、65℃で、1 μ A、10 μ A、100 μ A、500 μ A、および1mAの各々の電流で3秒間放電した。その電池電圧を記録することにより電流電圧特性を評価した。その結果を図9に示す。本実施例において、電池Aおよび電池Cの電流電圧特性と、比較例の電池Bおよび電池Dの電流電圧特性とを比べると、前者の方が電圧の低下が小さく、大きな電流が得られることがわかる。

【0100】

【発明の効果】以上のように本発明の電極材料を用いることにより、化学的に活性な金属リチウムあるいはその合金を電池組立時に扱う必要がないので、電池組立作業が安全である。また、こうして組み立てたリチウム二次電池においては、電池が破壊されたとき発火することがない。

【0101】さらに、本発明の電池を用いることにより、金属リチウムあるいはその合金を負極として用いる従来の電池に比べ、大きな電流を取り出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の電流-電圧特性図

【図2】本発明の第2の実施例の電極材料を用いた可逆性電極を用いた電池、及び正極に従来の電極を用いた電池の電流-電圧特性図

【図3】本発明の第3の実施例における電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の電流-電圧特性図

【図4】本発明の第4の実施例の電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の電流-電圧特性図

【図5】本発明の第5の実施例の電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の電流-電圧特性図

【図6】本発明の第6の実施例の電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の電流-電圧特性図

【図7】本発明の第6の実施例の電極材料を用いた可逆性電極及び従来の電極の充放電サイクル特性図

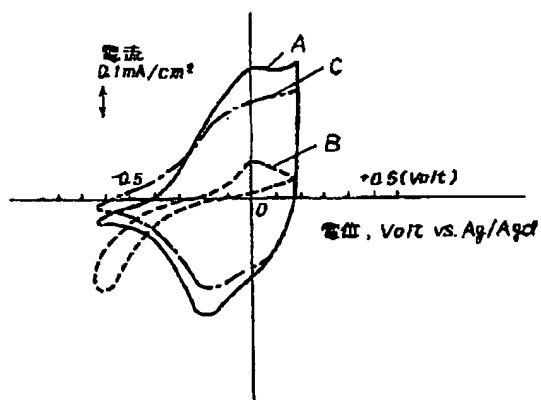
【図8】本発明の第7の実施例のリチウム電池及び従来のリチウム電池の電流-電圧特性図

【図9】本発明の第8の実施例のリチウム電池及び従来のリチウム電池の電流-電圧特性図

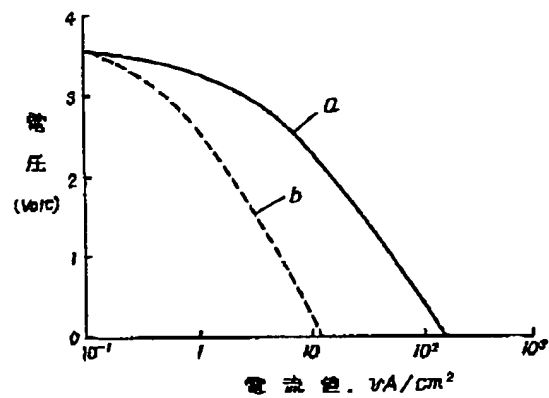
(15)

特開平5-74459

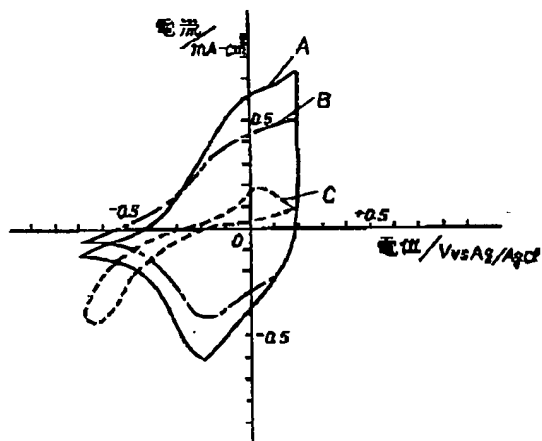
【図1】



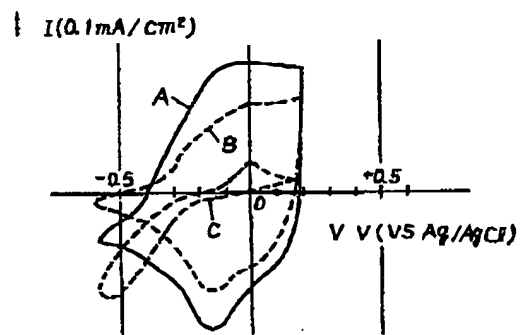
【図2】



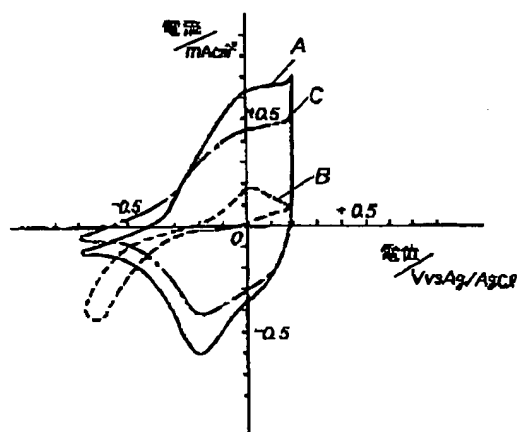
【図3】



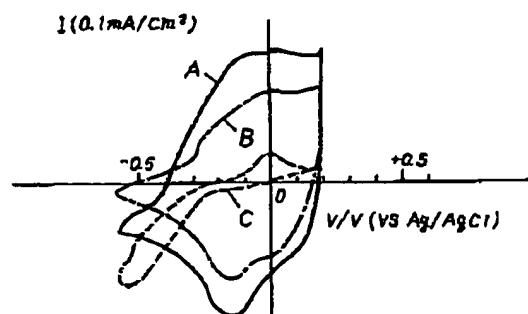
【図4】



【図5】



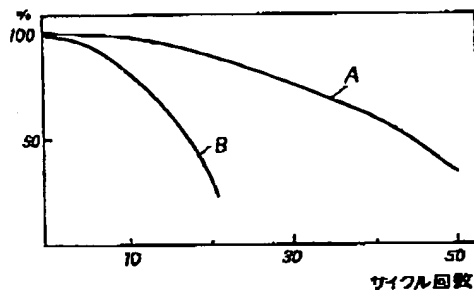
【図6】



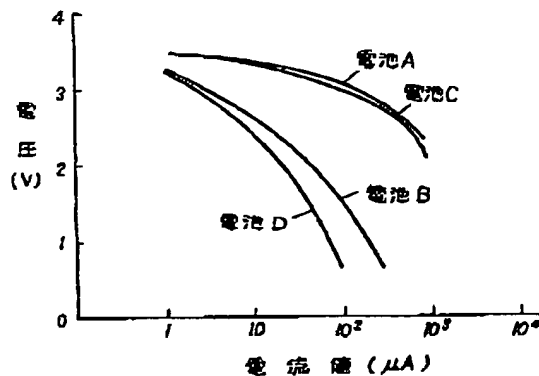
(16)

特開平5-74459

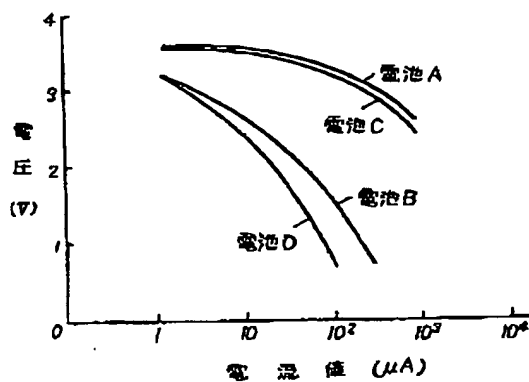
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平3-35865
(32)優先日 平3(1991)3月1日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平3-44734
(32)優先日 平3(1991)3月11日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平3-137415
(32)優先日 平3(1991)6月10日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平3-145856
(32)優先日 平3(1991)6月18日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 佐藤 佳子
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 竹山 健一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 小山 昇
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 直井 勝彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内